



REC'D 23 FEB 2004
WIPO PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0007045
Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 02월 04일
Date of Application : FEB 04, 2003

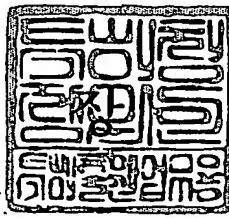
출 원 인 : 한국과학기술원 외 1명
Applicant(s) : Korea Advanced Institute of Science and Technology



2004 년 02 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003.01.29
【발명의 명칭】	순수산소를 이용한 유용물질 제조방법 및 폐수처리방법
【발명의 영문명칭】	Method for Producing a Useful Compound and Method for Treating a Wastewater Using Pure Oxygen
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【출원인】	
【명칭】	이원바이오텍주식회사
【출원인코드】	1-1999-054640-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장호남
【성명의 영문표기】	CHANG, Ho Nam
【주민등록번호】	441009-1055412
【우편번호】	135-100
【주소】	서울특별시 강남구 청담동 65 진흥아파트 7동 501호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류철희
【성명의 영문표기】	RYU, Chul Hee
【주민등록번호】	760915-1408711
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 한빛 아파트 113동 905호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	상용안
【성명의 영문표기】	SHANG, Longan
【주민등록번호】	640127-5200396

【우편번호】 305-701
【주소】 대전광역시 유성구 구성동 373-1, KAIST 기숙사
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 장승택
【성명의 영문표기】 CHANG,Seung Teak
【주민등록번호】 660818-1274414
【우편번호】 302-734
【주소】 대전광역시 서구 둔산2동 둉지 Apt 106-603호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에
한 출원심사 를 청구합니다. 출원인
한국과학기술원 (인) 출원인
이원바이오텍주식회사 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 39,000 원
【가산출원료】 13 면 44,200 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 3 항 205,000 원
【합계】 288,200 원
【감면사유】 정부출연연구기관
【감면후 수수료】 144,100 원
【첨부서류】
 1. 기타첨부서류[출원서 부분(정본)]_1통
 2. 요약서·명세서(도면)_2통

【요약서】

【요약】

본 발명은 가스에 포함된 산소를 액체 혹은 기체상태로 이용하는 미생물 공정에서 미사용 산소를 포함하는 재순환 배기가스와 공기의 혼합가스를 원료로 하여, 압력맥동흡착법 (Pressure Swing Adsorption, PSA)에 의해, 순수산소를 생산하여 미생물 발효공정과 폐수처리 공정에 이용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면 미생물 및 생물 공정의 배기가스 중의 산소농도가 공기 중의 산소 함량인 21% 보다 높은 경우 배기가스를 공기와 함께 PSA공정의 원료로 사용하게 되면, 공기를 원료가스로 사용하는 기존의 PSA산소 발생기 보다, PSA 충전탑의 부피를 현저하게 줄일 수 있다. 산소 함량이 90% 이상인 순수산소를 미생물공정에 이용하게 되면, 산소 함량 21%인 공기를 사용하는 통상의 방법 보다, 미생물의 생산성이 최대 5배까지 증가하는 것이 보통이며 폐수처리의 경우도 활성오니 반응기의 부피를 최대 1/5까지 줄일 수 있는 장점이 있다. 이러한 순수산소공정의 배출가스에는 70-80% 정도의 고 함량의 산소가 포함되어 있다. 이를 산소 소모량 보충용 공기와 함께 재순환 시키면 산소 함량 40%정도를 PSA공정의 원료로 사용하게 되고, 미생물 호흡에서 발생하는 CO_2 도 제거하게 되어, 공기를 이용할 때 보다 충전탑과 원료 공급하는 공기압축기의 용량을 1/2이하로 줄일 수가 있게 된다.

이러한 방법은 이제까지 PSA 산소발생기의 가격과 원료공급 공기압축기의 소음 때문에 활용할 수 없었던 실험실, 파이로트, 공장규모의 미생물 발효공정 및 폐수처리장의 활성오니 공정이 경제적인 활용이 가능해져 순수 산소 활용공정의 산업화가 촉진 될 것이다.

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

순수산소를 이용한 유용물질 제조방법 및 폐수처리방법 {Method for Producing a Useful Compound and Method for Treating a Wastewater Using Pure Oxygen}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 호기성 미생물 발효공정에서 배기가스 중의 순수산소 농도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 미생물공정의 배기가스와 공기를 원료로 하는 압력맥동흡착법(PSA)에 의한 순수산소 생산의 개념을 나타낸 그래프이다.

도 3은 압력 맥동 흡착법(PSA) 장치 연속공정 운전방법을 나타낸 그래프이다.

도 4는 공기를 원료로 사용했을 때 PSA공정에 의한 순수산소 제조를 나타낸 그래프이다.

도 5는 배기가스와 공기의 혼합가스 중 산소농도가 40%일 때의 PSA공정에 의한 순수산소 제조를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실제 발효공정에서 본 발명에 의한 PSA공정의 연속 운전에 있어서 초기상태의 유량과 순수산소 농도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실제 발효공정에서 본 발명에 의한 PSA공정의 연속 운전에 있어서 장기 운전 시(exponential phase)의 유량과 순수산소 농도를 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

❖ 본 발명은 각종 유용물질을 생산하기 위한 미생물 발효공정과 폐수중의 유기 물질을 제거하기 위한 활성오니 공정 등에서 산소가 21% 포함된 공기가 활용하고 있으나 산소 함량이 90% 이상인 순수산소를 활용하면 미생물 발효공정 과 활성오니 공정에서 고농도 미생물 공정이 가능해 공기를 사용할 때 보다 생산성이 수배로 증가하나 그 활용이 이제까지 실험실 수준으로 제한적이었으나 확대될 가능성이 높아지고 있다. 이는 순수산소 높은 가격 때문으로 현재 순수산소 생산을 위한 세 가지 방법 즉 (1) 산소와 질소의 비등점 차이를 이용한 액화 분별(cryogenic fractionation) 생산 법 (2) 압력맥동 흡착(pressure swing adsorption, PSA) 법 (3) 막(membrane)을 이용한 산소의 농축 법 중 PSA 방법의 보급이 확대되어 순수산소 생산가가 저렴해지고 있기 때문이다.

<9> 본 발명은 현재의 PSA방법이 산소함량이 21%인 공기를 원료로 하여 93%정도의 산소를 생산하고 있는 점을 착안하고 또 미생물 발효공정이나 폐수처리공정에서 산소의 이용률이 20% 내외 즉 배기가스에 나오는 산소 함량이 70-80%의 고농도 산소가 포함된 점을 감안하여 이를 배기가스를 재순환시켜 CO₂가스를 제거하고 소모된 부분만 공기 혹은 막 공법에 의해 생산된 고농도 산소로 보충하여 순수산소를 생산하자는 것이다. 이렇게 되면 순수산소 생산용 생산설비, 운영비를 줄여 순수산소 가격을 저렴하게 하여 순수산소 미생물공법의 산업화를 확대, 촉진하자는 것을 목적으로 한다.

<10> 순수산소와 고농도 미생물 발효공정

<11> 본 발명은 저렴한 가격의 순수산소를 제조하여 활용할 수 있는 미생물공정의 경제성을 높이는 방법에 관한 것이다. 여기서 순수산소라 함은 산소 함량 100%는 물론 85%이상의 고농도 산소를 포함한 산소 혼합가스를 의미한다. 미생물 공정은 박테리아, 효모, 곰팡이, 식물세포, 동물세포 등 통상의 세포 농도보다 훨씬 높은 농도로 배양했을 때 산소 함량 21%의 공기로는 산소 부족 현상을 일으켜 균체의 성장이나 목표로 하는 대사과정에 저해를 일으키는 공정을 의미한다. 이러한 공정에는 대장균, 효모를 이용한 재조합단백질, 곰팡이를 이용한 페니실린 등 항생제 생산, 각종 고정화 미생물 및 세포 공정, 폐수 처리과정의 활성오니 공정 등을 예로 들 수 있다 [Lee, S.Y., TIBTECH, 14, 96-105(1996); Chang, H.N., Furusaki, S, Membrane Bioreactors: Presents and Prospects, Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology, 44, 27-64 (1991), Springer-Verlag; Rittman B.E., McCarty, P.L. Environmental Biotechnology, 2002]

<12> 다음 표는 본 발명자들의 실험실에서 수행한 생분해성 플라스틱의 원료인 폴리하드록시 뷰치레이트 (polyhydroxybutyrate, PHB)의 발효결과를 나타내고 있다. PHB의 생산성을 순수산소와 공기를 비교하면 순수산소의 경우가 5L에서 2.97배, 30L에서 6.16배로 반응기가 커질수록 순수산소의 효과가 더 높은 것을 알 수 있다 (L.A. Shang의 5명, Biotechnology and Bioengineering, in press, 2003).

<13> 유가배양에서 공기와 산소의 PHB 생산성 비교

<14>

발효조 용량	공급 가스	배양시간 (h)	균체농도 (g/L)	PHB 농도 (g/L)	비 고
5 L	Oxygen	45.0	208.2	138.7	O ₂ -cylinder
5 L	Air	45.5	96.4	46.6	
30 L	Oxygen	47.0	185.9	131.3	O ₂ - PSA
30 L	Air	45.5	49.2	21.3	
300 L	Air	49.0	23.4	8.4	

<15>

순수산소의 제조법

<16>

순수 산소를 공업적으로 제조하는 공정에는 액체공기의 분별증류 또는 공기의 분별액화로 액체산소를 만들 수 있으며 산소의 순도가 99%이상인 것이 특징이며 전력소모는 1.51Kwh/Nm³이다 [<http://www.gastopia.co.kr>]. 또 산소의 투과성이 좋은 분리막을 이용함으로서 공기로부터 산소를 연속적으로 만들 수 있는데 산소의 함량은 약 35-55% 정도이며 의료용으로 활용되고 있다. 이단으로 운영할 경우는 90%까지 순도를 높일 수 있다 (<http://www.nitrogen.com>). 그러나 최근 많이 활용되고 있는 방법은 질소의 흡착성이 좋은 제오라이트 충전탑에 공기를 통과시키면 질소가 제거되고 산소가 배출된다. 두개 혹은 여러 개의 탑을 이용하여 흡착과 탈착을 반복하면서 산소를 생산하므로 압력 맥동 흡착식(pressure swing adsorption, PSA)이라고 한다. 이 방법에는 가압된 공기를 원료로 사용하고 상압에서만 들어진 산소로 세척하는 방법과 진공으로 하는 방법이 있는데 전자의 경우는 전력소모가 0.8-1.4Kwh/Nm³이고 후자의 진공법은 0.43-0.6Kwh/Nm³(<http://www.cirmac.com>)법으로 진공을 이용하는 쪽이 전력소모가 적다. 이때 발생되는 산소의 농도는 90-95%로 보통 93% 내외로 표시한다. 위의 세가지 방법은 모두 상용화 되어 있으며 저순도 산소를 만드는 데는 막을 이용하는 방법이 가장 싸며 99% 이상의 고순도가 산소가 필요한 곳에는 분별액화법이 유리하다. 그러나

미생물 발효, 폐수처리 등의 약 90% 정도의 산소가 필요한 곳에서는 PSA법이 가장 적합하다고 할 수 있다 (막분리응용, 한국막학회, 자유아카데미, 1996).

<17> 현 순수산소공정의 문제점

<18> 발효공정의 경우 실험실 수준의 소규모 2L정도 발효조에서 외부에서 공급된 99% 산소통을 이용하여 순수산소를 활용하여 좋은 결과를 얻은 것이 보고 되고 있으나, 파일로트에서만 해도 공급과 가격문제로 순수산소가 아직 잘 활용되지 않고 있다. 발효공정에서 가장 큰 발효조는 300m³정도이고 1vvm(vol./vol..min)으로 공급하면 300m³/min의 산소가 공급 가능해야 한다. 이를 시간당으로 계산하면 18,000m³/h가 되며 하루로 계산하면 432,000m³가 된다.

<19> 폐수처리의 경우는 순수산소 활성오니시스템이 1970년 이후에 활용되기 시작해 오랜 역사를 가지고 있으나 높은 순수제조 가격 때문에 최근에는 잘 활용되지 않고 있다. 그러나 최근 PSA 공법의 발전으로 산소의 제조가가 싸지기 시작하자 산소 생산량이 100m³/h까지 폐수처리에 많이 활용되고 있음이 보고 되고 있다 (Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering, 4th ed., McGraw-Hill, 2003, <http://www.oxair.com.au>). 최대 용량은 진공으로 질소 흡착탑을 세정하는 공정으로 산소의 최대 생산량은 5000m³/h까지 가능하다고 보고 되고 있다(<http://www.cirmac.com>). 폐수처리조의 공기 공급량은 m³당 20-40vvm(vol./vol.day)로 규모가 5000m³정도의 표준 활성오니조에 필요한 총 공기량은 100,000-200,000m³가 된다. 순수산소를 공급하면 부피를 1/5로 줄일 수 있으므로 20,000-40000m³가 되며 PSA의 공급능력은 하루에 120,000m³이 되므로 폐수처리에 적용이 가능하다고 하겠다.

<20> 이상의 예에서 본다면 첫째 현재 생산되고 있는 PSA장치가 대규모 발효조나 폐수처리조에 사용될 수 있는 가능성을 충분히 가치고 있다는 점이다.

<21> 다음 표에는 미생물 공정에서 기체로부터 용액 중에 산소 1kg을 전달시키는데 소요되는 동력을 비교하고 있다. 공기 중의 산소를 이용할 때는 공기는 원재료비가 없으나 함량이 21%이고 PSA에 의한 순수산소는 93%의 순도를 가지고 있다. 기체 $1m^3$ 를 액체 중에 폭기(aeration) 시킬 때는 같은 양의 동력이 소요되므로 이때 PSA산소가 $0.93/0.21=4.4$ 배 만큼 더 전달된다. 다음 표에 의하면 산소 1kg을 전달시키는 데 소요되는 소요동력이 낮은 경우는 발효 시에는 $0.455/0.467=0.974$, 높은 경우 $1.264/2.500=0.505$ 가 되며 폐수처리시에는 낮은 경우 $0.445/0.421=1.057$, 높은 경우 $0.534/0.819=0.652$ 가 된다.

<22>

공기와 PSA법의 산소kg당 소요동력비교
(F:발효공정, W:폐수처리공정)

항 목	단위	공기	PSA	비 고
산소함량	%	21	93	
산소량	kg/m ³	0.299	1.428	44.6gmol/m ³
소요동력F, 주1	Kwh/kgO ₂	0.467-2.500	0.105-0.914, 주2	
소요동력W, 주3	Kwh/kgO ₂	0.421-0.819	0.095-0.184, 주2	
제조동력	Kwh/kgO ₂	—	0.350(=0.5/1.428), 주4	PSA만 적용
총 소요 동력F	Kwh/kgO ₂	0.467-2.500	0.455-1.264	총소요동력= 소요동력+제조동력
총 소요 동력W	Kwh/kgO ₂	0.421-0.819	0.445-0.534	총소요동력= 소요동력+제조동력

주1: (0.30-1.50)kgO₂/Kwh, B.Atkinson, F.Mavituna, Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook, The Nature Press (1983), pp760-765.

주2: PSA=공기×(0.21/0.93)

주3: (1.22-2.39)kgO₂/Kwh, Reynolds, TD, Richards, PA, Unit Operations and Process Environmental Engineering, International Thomson Publishing Asia, 1996

주4: <http://www.cirmac.com>

<23>

이상의 예에서 본다면 공기를 원료로 하여 PSA공법으로 산소를 만들어 발효조나 폐수처리에 활용하는 것은 실험실은 물론 파이로트시설, 산업화 공정에까지 적용시키는 것이 가능하다고 하겠다.

<24>

고농도의 배기가스를 재순환하는 방법으로 산소 소모량을 줄일 수 있으나 고농도 산소를 사용하게 되면 CO₂가 공기를 사용했을 때 보다 훨씬 많이 발생한다. 본 발명자들의 연구에 의하면 CO₂가 배기가스의 부피 중 10%-30%까지 발생하는 것을 관측할 수 있었고 이들이 R.

eutropha균주의 PHB 생성시 많은 저해작용을 일으킬 수 있었다 [L.A. Shang와 5명, Biotechnology and Bioengineering, in press, 2003].

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<25> 이에 본 발명자들은 산소를 필요로 하는 현재의 발효공정이나 폐수처리공정에서 산소함량이 21%에 불과하나 무한 공급 가능한 공기를 사용하는 것이 산업화 공정에서는 보편화 되어 있다. 그러나 실험실 수준의 연구에서 산소함량이 공기보다 높은 순수산소를 이용하면 미생물의 고농도 배양이 가능하고 이로 인해 생산성 향상 및 연간 생산량을 얻는 데도 적은 시설로도 가능하므로 장치비와 에너지 절감을 얻을 수 있는 이점이 있을 수가 있다. 따라서 순수산소의 공급가격이 순수산소를 이용함으로서 얻는 이점보다 저렴할 경우는 이용가치가 있을 수 있으며 이에 대한 경제성은 실험실 시설, 파이로트 시설, 산업화 시설 순으로 증가할 수 있다. 따라서 대규모 산업화 시설에서 경제성을 높이려면 산소공급가격을 최소화하는 것이 중요하고 에너지 소모가 적고 산소농도가 높은 PSA공법을 채택하는 것이 합리적이라 할 수 있다.

<26> 산소를 필요로 하는 미생물 산업화 공정에서는 순수산소를 공급하더라도 액체 중에 머무는 산소의 체류시간이 짧아 이용도가 20%를 넘는 경우가 흔하지 않다. 즉 산소 함량 90% 이상의 혼합 가스를 공급하더라도 15% 정도만 소모되고 75%는 그냥 배출되므로 이를 PSA공정의 feed gas로 활용하고 또 배기가스에 포함된 CO₂를 PSA공정을 통해 제거하여 순수산소를 만들면 PSA 탑의 부피를 줄일 수가 있다 [도1]. 폐수처리에 순수산소를 도입하는 공정은 순수 산소의 활용을 증가시키기 위하여 여러 개의 방을 만들고 완전히 밀폐식으로 되어 있어 냄새 등이 바깥으로 유출되는 것을 막고 있다. 이 경우에도 배기가스의 산소농도는 80%이상으로 보고 되고 있다 (Schroeder, ED, "Water and wastewater treatment, McGraw-Hill, 1977).

<27> 따라서 본 발명에서는 (1) 산소 함량이 공기보다 높은 순수산소를 발효, 폐수처리 등 미생물 공정에 활용하면 산소함량이 21%인 공기를 활용하는 기존의 공정보다 생산성에 있어 수배의 이점이 있음을 인지하고, (2) 여러 가지 산소 발생 공정에서 공정의 연속성 및 제조가격의 경제성 확보에 주안점을 두고, (3) 순수산소를 공급하는 발효공정, 폐수처리공정에서 산소의 이용률이 20-30% 정도로 그렇게 높지 않은 점을 고려하여 (4) 산소발생공정에서 단독 혹은 복합 공정을 활용하고 또 미생물 이용공정의 배기가스에 포함된 CO_2 , 수분을 제거하고 고농도 산소를 재활용하여 산소제조가격의 최소화를 통하여 (5) 이제까지 순수 산소 이용가격이 높아 경제성이 없었던 많은 미생물 이용 공정의 경제성을 향상시키는 데 목적을 두었다 [도2].

<28> (2)항과 관련지어 PSA 공정에서 공기를 원료로 하던지 혹은 막 공정(membrane process)으로 산소함량 40% 내외의 혼합가스를 얻은 다음 이를 PSA 공정의 feed gas로 사용하면 PSA 공정에 사용되는 충전탑의 부피를 약 1/2이하로 줄일 수 있다. (3)항과 관련지어 미생물공정의 배기가스를 재순환시켜 순수산소를 제조하면 PSA공정의 충전탑의 부피를 1/2 혹은 그 이하로 줄일 수 있다. 소모된 산소량은 공기와 혼합가스(막공정)의 양에 따라 달라질 수 있다. 배기가스에는 순수산소가 소모된 만큼의 CO_2 포함되어 있어 산소의 활용을 높이기 위해 유량을 줄이고 체류시간을 길게 하면 용액중의 CO_2 농도가 증가해 미생물의 활성을 저해하는 요인으로 작용하게 된다 [L.A. Shang와 5명, Biotechnology and Bioengineering, in press, 2003].

<29> 결국, 본 발명의 주된 목적은 산소제조장치 설비 및 제조가에 많은 영향을 주는 PSA공정의 충전탑의 부피를 최소화하기 하기 위하여 feed gas 의 산소 농도를 최대한도로 높이는 데 역점을 두었다. 막 이러한 목적을 달성하기 위해 본 발명은 순수산소를 활용하는 발효공정 및 폐수처리공정에서 배출되는 배기가스를 활용하여 PSA공정의 충전탑을 최소화하고 미생물 이용공정에서 소모된 산소를 보충하기 위하여 공기 혹은 공기보다 높은 산소함량의 가스를 추가하

여 순수산소 이용 미생물 공정의 경제성을 공기를 이용하는 재래식 공정보다 높이는 데 있다. 결국 본 발명은 산소를 필요로 하는 미생물을 배양하여 유용물질을 생산하는 방법에 있어서, 순수 산소를 미생물 배양공정에 투입하는 단계; 상기 배양공정의 배기가스를 압력맥동흡착 (PSA) 시스템으로 재순환시켜 순수 산소를 얻는 단계; 및 상기 단계에서 얻어진 순수 산소를 다시 미생물 배양공정에 투입하는 단계를 반복하는 것을 특징으로 하는 순수 산소를 이용한 미생물 배양에 의해 유용물질을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<30> 추가로 본 발명은 산소를 필요로 하는 미생물을 이용한 폐수처리 방법에 있어서, 순수 산소를 폐수처리 공정에 투입하는 단계; 상기 폐수처리 공정의 배기가스를 압력맥동흡착 (PSA) 시스템으로 재순환시켜 순수 산소를 얻는 단계; 및 상기 단계에서 얻어진 순수 산소를 다시 폐수처리 공정에 투입하는 단계를 반복하는 것을 특징으로 하는 순수 산소를 이용한 폐수처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<31> 한편, 상기 미생물 이용공정에서 소모된 산소를 보충하기 위하여 배기가스 재순환시 PSA 시스템에 별도의 공기 또는 고농도 산소를 공급하는 것이 바람직하다.

【발명의 구성 및 작용】

<32> 본 발명은 (1) 현재 공기 중의 산소를 활용하여 유용물질을 생산하는 발효공정에서나 유기물을 제거하는 폐수처리공정이 적용대상 공정이 된다. (2) 발효공정은 회분식, 유가배양식을 많이 활용하므로 산소농도 부족으로 생산성이 제한되므로 총 발효시간의 25%-70%시간 중 본 발명의 장치 및 시스템을 활용하게 된다. 폐수처리의 경우는 연속공정이 대부분이므로 전 가동 시간에 걸쳐 활용이 된다. (3) 본 장치의 가동시간 중에는 배기가스의 전량을 필요에 따라 수분과 CO₂를 제거하고 도2에 표시된 바와 같이 소모된 산소량을 보충할 수 있을 정도의 공기, 순수산소 등을 혼

합하여 PSA장치의 유입원료로 공급한다. (4) PSA장치에 공급된 혼합 가스는 질소와 탄산가스는 바깥으로 배출되고 순도 90% 이상의 산소를 포함하는 혼합가스가 다시 미생물 반응기로 공급된다. (5) 순수산소의 반응기로 공급하는 방법은 통상적으로 공기를 공급하는 방법을 활용한다. (6) 결과적으로 발효공정에서는 공기를 활용할 경우보다 생산성이 5배 내외로 증가하며 폐수처리 공정의 경우에도 현재보다 $1/2 - 1/5$ 정도 적은 규모의 활성오니조를 활용하여도 같은 양의 유기물을 제거할 수 있다. 또 본 발명은 공기를 유입원료로 사용하는 통상의 순수산소를 생산 PSA 장치보다도 흡착탑의 규모를 $1/3-1/2$ 이하로 줄일 수 있는 이점이 있어 설비장치비와 운전비를 줄일 수가 있다.

<33> 이하, 실시 예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

<34> 실시예 1: PSA 장치의 연속공정 운전 방법

<35> PSA 장치의 충전탑은 두개 이상 수개로 구성될 수 있으나 도3은 두개의 흡착탑 PSA 운전 과정을 보여주고 있다. 우선 한 탑에서 일어나는 공정을 살펴보면 압력을 가하는 공정으로 축압(I)로 표시하며 본격적인 흡착공정은 (II)로 감압 및 탈착공정 (III)로 탈착 및 세정공정 (IV)로 표시한다. Step1을 보면 bed 1A는 감압 및 탈착을 하고 bed 1B는 흡착공정에 있으며 시간이 예에서 보는 것처럼 "9초"의 작동시간을 가져 상대적으로 시간이 길게 걸리는 공정이다. Step2에서는 "2초"동안 bed

1A와 bed 1B의 압력 평형시간(equilibrium)을 가진 후 step3의 "1초"동안의 축압(I)공정을 다음은 step4-6공정 "29초"동안의 흡착(II)공정을 거친다. Step7에서는 "2초"동안의 평행시간, step8-9에서 "11초"간의 감압 및 탈착(III)을 step 10에서 "10초"간의 탈착 및 세정(IV)을 그리고 step1의 감압 및 탈착(III)으로 반복된다. 가장 시간이 걸리는 부분은 축압(I) 및 흡착공정으로 총 "64초"간의 cycle time 중 "30초"를 차지하고 있고 다음은 감압 및 탈착(III), 탈착 및 세정(IV)공정으로 "30초"이며 나머지는 "4초"는 흡착 및 탈착 공정 사이의 준비 기간으로 구성되어 있다고 할 수 있다.

<36> Bed 1A와 bed 1B는 정확히 5 step씩 차이가 있으며 "30초"와 "2초"의 평형시간 만큼 떨어져 있다. 탑 내의 압력은 bed 1A를 기준으로 보면 step1에서 감압(III)시에는 저압(PL)이었다가 step2의 압력평형 시 저압(PL) step3의 축압(I) 및 흡착(II)시에는 고압(PH)으로 바뀐다. 다시 step 4-6까지는 고압(pH)으로 step7,8에서는 고압에서 저압으로 step9에서는 저압이며 step10의 탈착 및 세정공정에서는 중간의 압력을 가진다.

<37> 실시예 2: 공기를 원료로 했을 때 PSA공정에 의한 순수산소제조

<38> Bed 1A, bed 1B는 지름 5cm, 높이 57cm의 충전탑에 알루미니(D-201)와 제오라이트(CECA-CO₂ Li-X)를 충전하고 진공펌프는 (Hitachi, YEFO-KTPM), 공기압축기 (KNF Neuberger, N811KN.18)를 사용하여 도3의 cycle time을 잘 구현할 수 있는 PSA장치를 직접 제작하였다.

<39> 도4에서는 공기를 PSA 충전탑의 유입원료로 하였을 때의 유입유량과 생성물 유량을 보여주고 있다. 이때의 구간간의 시간은 9-2-1-10-10-9-2-1-10-10의 cycle time을 이용하였다. 유입유량은 15L/min로 하고, 흡착압력을 3000mgHg까지 올려주었을 때 2.5L/min의 92%이상 O₂가 되었다 (도4a,b).

<40> 실시예 3: 배기가스와 공기와 혼합가스(산소농도 40%)를 원료로 했을 때 PSA공정에 의한 순수산소제조

<41> Bed 1A, bed 1B는 지름 5cm, 높이 57cm의 충전탑에 알루미나(D-201)와 제오라이트(CECA-CO₂ Li-X)를 충전하고 진공펌프는 (Hitachi, YEFO-KTPM), 공기압축기 (KNF Neuberger, N811KN.18)를 사용하여 도3의 cycle time을 잘 구현할 수 있는 PSA장치를 직접 제작하였다.

<42> 이번에는 발효공정에서 사용할 수 있는 혼합가스인 40%를 사용하여 cycle time을 15-2-1-10-10-15-2-1-10-10을 사용하였다. 유량과 압력은 도5a,b에 나타내었다. 흡착시간은 36초이고 탈착시간이 36초이며 각각 2초간의 평형시간이 주어진다. 아래 표에는 배기가스를 재순환시켜 공기와 함께 혼합가스를 만들어 PSA의 유입가스로 사용했을 때와 공기를 그냥 사용했을 때의 효율을 비교하고 있다.

<43> 공기와 배기가스 재순환을 이용한 혼합가스의 효율 비교

<44>

항 목	유입 가스		생성물 가스		회수율 %	최고 압력 mmHg
	O ₂ 농도 (%)	유량 (L/min)	O ₂ 농도 (%)	유량 (L/min)		
40.3% O ₂ 유입 가스	40.3%	6.7	92.4	avg. 2.44	83.5	1000
공기 유입 가스	20.9	14	92.5	avg 2.45	77.4	3000

<45> 우선 유입가스의 유량이 적고 회수율이 높으며 무엇보다 공기유입이 3000mg에서 운전하는 데 비해 1000mgHg의 낮은 압력에서 운전할 수 있는 장점이 있다.

<46> 실시예 4: 미생물 발효공정 배기가스 재순환 PSA 발효 초기 운전

<47> 실시 예3에서 사용된 PSA장치를 이용하여, 생분해성 플라스틱인 폴리하이드록시뷰치레이트(Polyhydroxybutyrate, PHB)를 생산하는 Wild type Ralstonia eutropha 균주를 이용하여 5L 발효조에 연결하여 도2의 공기를 소모된 산소의 보충원료로 하는 PSA탑으로 생산되는 유입유량을 분당 7.3L/min으로 공급하였을 때 약 6분간의 순수산소의 유량(도6a)과 산소 농도 변화(도6b)를 보여주고 있다. 순수 산소 유량은 평균 약 3L/min이고 최저 1.5L에서 최고 4.3L/min에서 안정적으로 운전되고 있음을 보여주고 있다. 이때 운전된 PSA탑은 도3에 도시된 바와 같으며 공정별 시간은 15-2-1-10-10-15-2-1-10-10으로 구성하였다. 도6b는 산소농도가 21%에서 90%까지 5분 이내에 농축됨을 보여주고 있다.

<48> 실시 예 5: 배기가스 재순환 PSA 발효공정 장기 운전

<49> 실시 예3에서 사용된 PSA장치를 이용하여, 미생물공정을 유가배양식(fed-batch)으로 운전할 경우, 초기에는 단위 균체무게 당의 산소요구량(oxygen uptake rate)은 낮으나 단위부피당 균체의 농도가 낮아 단위 부피당 총 산소요구량은 많지 않다. 즉

<50> 총 산소요구량 ($\text{mg O}_2/(\text{L.h})$) = 균체무게 당 산소요구량 ($\text{mg O}_2/\text{g.h}$) x 단위부피당 균체무게 (g/L)

<51> 그러나 상기 실시 예 4의 발효가 진행됨에 따라 균체농도가 높아져 산소부족현상이 생기게 된다. 이때는 순수산소가 필요하게 되며 이를 공급하는 것을 그림7a에서 보여주고 있다. 44172초에서 산소요구량이 늘어나 탄산가스가 많이 발생하여 배기가스에 탄산가스 함량이 높아져 PSA에서 생산되는 순수산소 유량이 줄어짐을 볼 수 있었으며 CO_2 는 예측한대로 PSA를 통과한 후에 100% 제거되었다. PSA이때는 실시 도7b에서 보는 것처럼 일시적으로 배기가스의 산소 함량이 떨어졌다가 회복 되는 것을 볼 수 있다.

<52> 실시예 6: 산업화 시설에서 활용방법 및 경제성

<53> 도1에서 보는 바와 같이 순수산소의 농도가 15% 정도 소모되는 시간은 포도당 농도가 2.5g/L일 때는 총 40시간의 발효시간 중 10시간 내외이지만 40g/L 인 경우 45시간의 발효시간 중 28시간으로 늘어난다 (류철희 KAIST 석사논문, 2003). 이는 각각 총 발효시간의 25%와 62%에 해당한다. (1)따라서 하나의 PSA장치에 수 개의 발효조를 연결하여 PSA의 활용시간을 늘리기도 하고 (2) 또는 활용하지 않는 시간에 산소를 생산하여 저장하여 두었다가 필요시에 필요한 만큼 공급하는 방법 등으로 본 발명의 PSA 장치의 규모를 최소화 할 수 있다.

<54> 아래 표에서는 공기, PSA 산소, 배기가스 재순환 PSA 산소 간의 경제성을 비교하고 있다. 공기와 PSA의 산소 간의 비교는 공기는 제조동력이 필요 없으나 PSA는 제조동력이 필요하며 장치비도 필요하다. 그러나 4-5배의 생산성으로 막대한 반응기 설치에 필요한 면적을 아낄 수가 있다. 따라서 적은 크기의 반응기와 면적이 사용되는 것이 특징이다. PSA산소와 재순환 PSA가스의 비교는, PSA장치에 소요되는 비용과 소요동력이 적게 드는 것이 특징이다. 따라서 배기가스 재순환 공정은 다른 PSA공정의 개선과 더불어 PSA공정의 산업화를 촉진할 수 있는 촉매제의 역할을 할 것이다. 최근 막을 이용한 고농도 세포공정(membrane cell recycle)이 많이 산업화 되고 있어 단위 용적 당 산소요구량이 재래식 공정에 비해 훨씬 늘어 난 것 또한 PSA 공정의 경제성을 높이는 계기가 되고 있다.

<55> 공기, PSA법, 배기가스 재순환 PSA (본 발명)의 산소kg당 소요동력비교
(F:발효공정, W:폐수처리공정)

비교인자	공정종류	공 기	PSA(재래식)	배기가스재순환 PSA(본 발명)
산소함량	%	21	93	93
산소량	kg/m ³	0.299	1.428	1.428
소요동력F,주1	Kwh/kgO ₂	0.467-2.500	0.105-0.914	0.105-0.914
소요동력W,주3	Kwh/kgO ₂	0.421-0.819	0.095-0.184	0.095-0.184
제조동력	Kwh/kgO ₂	—	0.350(=0.5/1.428)	0.175, 주1
반응기 크기	%	100,주2	20-25	20-25
PSA장치	%	—	100	50 or less, 주3
총 소요동력F	Kwh/kgO ₂	0.467-2.500	0.455-1.264	0.280-1.089
총 소요동력W	Kwh/kgO ₂	0.421-0.819	0.445-0.534	0.270-0.359

<56> 주1: 혼합가스의 산소농도를 40%정도로 가정하였다. 이는 산소농도 60% 배기가스와 21%의 공기를 1:1로 혼합했을 때를 가정한 것이다. 실제로는 혼합가스의 산소는 40%보다 훨씬 높아 N₂와 CO₂ 흡착탑의 부피는 훨씬 작을 것으로 예상된다.

<57> 주2: 공기를 사용했을 때 반응조의 부피를 100%로 가정하였다.

<58> 주3: 주1의 가정에 따라 50보다 훨씬 작을 수 있으며 장치비의 가격은 크기의 0.6승으로 줄어 들 것이다.

<59> 실시예 7: 폐수처리 공정에의 응용

<60> 순수산소가 활성오니조에 처음 이용된 것은 1948년이었지만 1969년에야 실증할 수 있는 공장이 지어졌다. 활성오니조의 미생물 농도는 7000-10,000mg/L이었고 현재는 장소가 좁은 곳 이거나 유기물 부하량의 변동이 심한 곳에 활용되고 있다(Schroeder, ED, "Water and wastewater treatment, McGraw-Hill, 1977). 이때 기상의 산소농도는 80% 정도이고 산소는 산소와 질소의 비등점 차이를 이용한 분별액화법과 PSA법이 소개되고 있다. 최근에는 하수처리공

정에 막을 이용한 생물반응기가 많이 설치되어 활용되고 있으며 이때의 미생물농도는 15,000~30,000 mg/L에 이르고 있다. 이 공정은 미생물이 고농도이기 때문에 순수산소를 이용하면 생산성을 더욱더 향상시킬 가능성이 있다 (Membrane Technologies for Industrial and Municipal Wastewater Treatment and Reuse, Water Environment Federation, 2000.

<http://www.wef.org>)

【발명의 효과】

<61> 이상에서 상세히 설명하고 입증하였듯이, 본 발명은 산소를 이용하는 발효와 폐수처리 등의 미생물 공정에 있어서 산소함량이 90%이상인 순수산소를 이용하고 그 배기가스를 압력액동흡착법 (PSA)으로 재생함으로서 PSA장치의 설비비와 운전비를 획기적으로 줄여 순수산소 이용 미생물 공정의 경제성을 높이는 방법에 관한 것이다.

<62> 유용물질을 생산하는 발효공정, 유기물질을 제거하는 폐수처리공정에서 순수산소를 사용하면 기존의 공기공정에 비해 반응기의 부피를 1/2~1/5정도로 줄일 수 있다. 다만 원료재료비가 없는 공기 대신 순수산소의 높은 제조가 때문에 실용화되지 못하고 있는 점을 감안할 때 본 발명으로 순수산소공정이 경제성을 가지게 된다면 다음과 같은 이점이 있을 수 있다.

<63> 첫째 발효공정에서는 발효조, 폐수처리공정에서는 활성오니조의 부피를 획기적으로 줄일 수 있어 훨씬 좁은 부지에 상기 공정을 수행할 수가 있다. 둘째 기존의 순수산소제조공정은 산소함량 21%인 공기를 원재료로 하는 반면, 본 발명은 40%이상의 혼합가스를 원재료로 한다. 따라서 질소/산소비가 기존공정은 3.76에 비해 본 발명은 1.5이하로 되어 PSA 흡착탑의 부피가 반 이하로 줄게 된다. 셋째 기존의 순수산소 미생물 공정은 액체중의 높은 CO_2 가 미생물의 대사에 영향을 주는 반면 본 발명은 PSA에서 CO_2 를 충분히 제거하여 주므로 액체중의 CO_2 를 낮게 유지할 수 있다.

<64> 결론적으로 본 발명은 순수산소 미생물공정의 이점을 살리면서도 순수산소 제조 설비비와 운영비를 획기적으로 낮추어 경제성을 높이고 동시에 순수산소공정의 CO₂문제까지도 해결한 것이 특징이라고 하겠다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

산소를 필요로 하는 미생물을 배양하여 유용물질을 생산하는 방법에 있어서, 순수 산소를 미생물 배양공정에 투입하는 단계; 상기 배양공정의 배기가스를 압력맥동흡착 (PSA) 시스템으로 재순환시켜 탄산가스를 제거하고 순수 산소를 얻는 단계; 및 상기 단계에서 얻어진 순수 산소를 다시 미생물 배양공정에 투입하는 단계를 반복하는 것을 특징으로 하는 순수 산소를 이용한 미생물 배양에 의해 유용물질을 제조하는 방법.

【청구항 2】

산소를 필요로 하는 미생물을 이용한 폐수처리 방법에 있어서, 순수 산소를 폐수처리 공정에 투입하는 단계; 상기 폐수처리 공정의 배기가스를 압력맥동흡착 (PSA) 시스템으로 재순환시켜 탄산가스를 제거하고 순수 산소를 얻는 단계; 및 상기 단계에서 얻어진 순수 산소를 다시 폐수처리 공정에 투입하는 단계를 반복하는 것을 특징으로 하는 순수 산소를 이용한 폐수처리 방법.

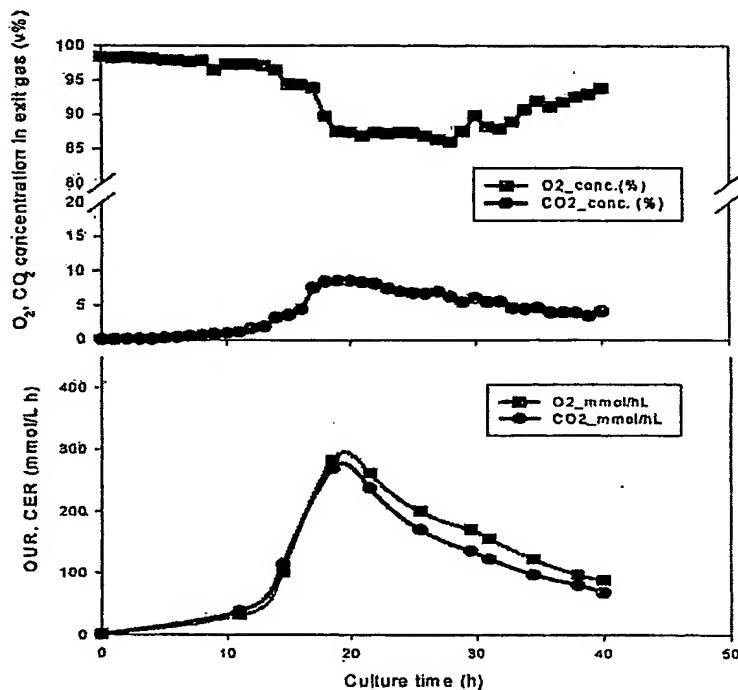
【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, 배기가스 재순환시 PSA 시스템에 별도의 공기 또는 고농도 산소를 공급하는 것으로 특징으로 하는 방법.

【도면】

【도 1】

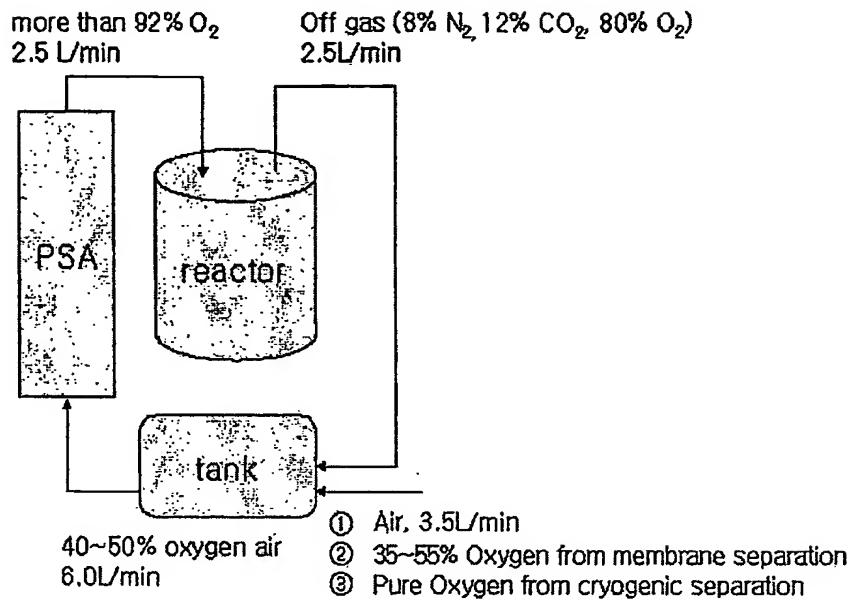
순수산소 호기성 미생물 발효공정에서 배기ガ스 중의 순수산소 농도 그래프



R.eutrophpha의 유가식 배양에서 O₂와 CO₂의 농도 및 OUR(oxygen uptake rate) 과 CER(CO₂ evolution rate)의 배양시간에 따른 변화 (포도당 2.5g/L 유지)

【도 2】

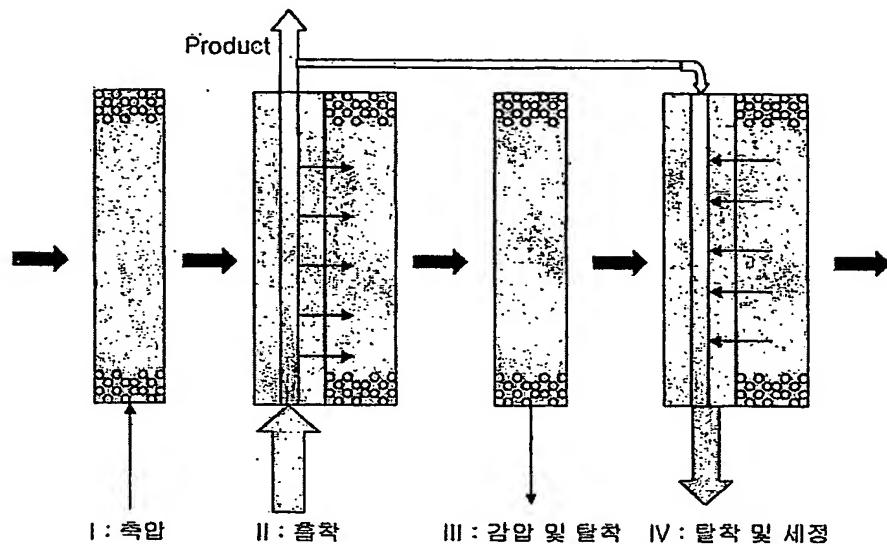
Off-Gas Recycle PSA 장치 개념도



- PSA : PSA 충전탑
- Reactor : 미생물 반응기
- Tank : 가스 혼합 및 가압기 산소 보충용 가스
- PSA 충전탑에서 N_2 가 제거되고 CO_2 는 완전히 제거됨.
(N_2 : 8%, CO_2 : 0%)
 - ① 산소함량 21%, 공기,
 - ② 산소함량 35-55%, 막분리 가스,
 - ③ 산소함량 99%, 액화 분별법

【도 3】

PSA 장치 연속공정 운전방법



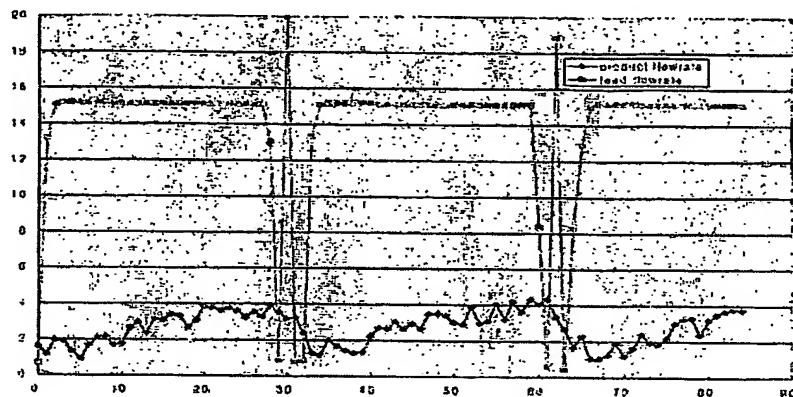
step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
bed 1A	III	eq	I	II	II	II	eq	III	III	IV
bed 1B	II	eq	III	III	IV	III	eq	I	II	II
pressure (bed 1A)	PL	PL-PH	PH				PH-PL	PL	PM	
Time (sec)	9	2	1	10	10	9	2	1	10	10

[eq: A,B충전탑 간의 압력평형, PL: 낮은 압력, PH: 높은 압력, PM: 중간 압력]

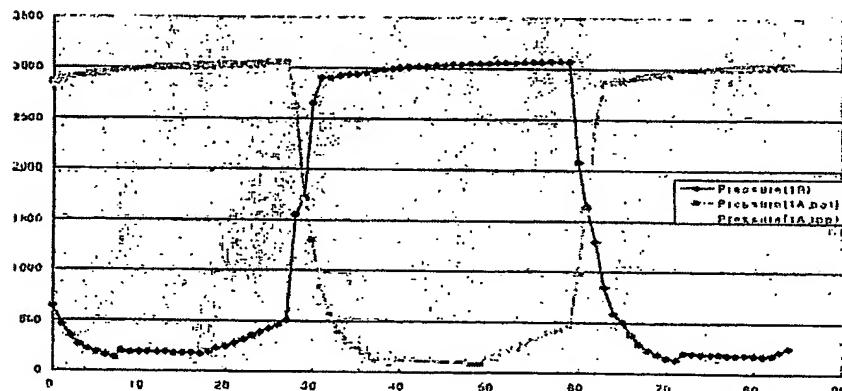
【도 4】

공기를 원료로 사용했을 때 cycle 실험결과

step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Time (sec)	9	2	1	10	10	9	2	1	10	10



(4-a)



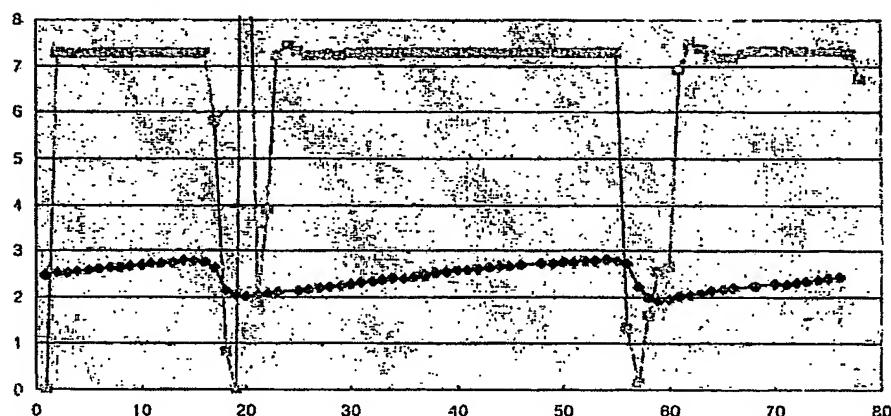
(4-b)

[PSA 공정의 cycle time: 9-2-1-10-10-9-2-1-10-10의 10 step. 목표 생산량: 산소 함량 92% O₂와 유량 2.5L/min, feed flow rate 15L/min, product gas rate 2.45L/min, 최고압력 3000mgHg, 최저압력 100mmHg]

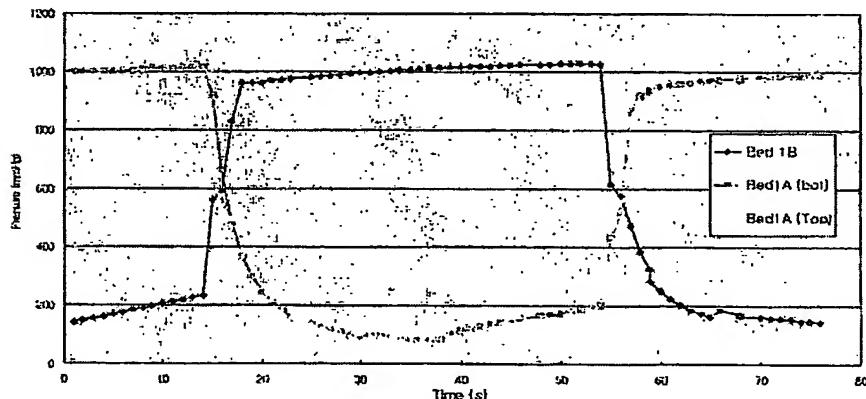
【도 5】

40% 산소혼합가스를 feed로 사용한 경우 cycle 실험결과

Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Time (sec)	15	2	1	10	10	15	2	1	10	10



(5-a)



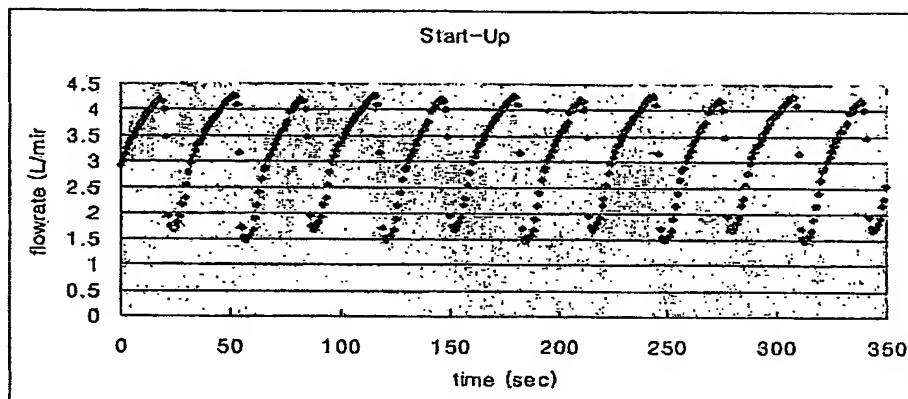
(5-b)

[PSA공정의 cycle time: 15-2-1-10-10-15-2-1-10-10의 10 step. 목표 생산량: 산소함량 92% O₂와 유량 2.5L/min, feed flow rate 6.7L/min, product gas rate 2.5L/min, 최고압력 1000mgHg, 최저압력 100mmHg]

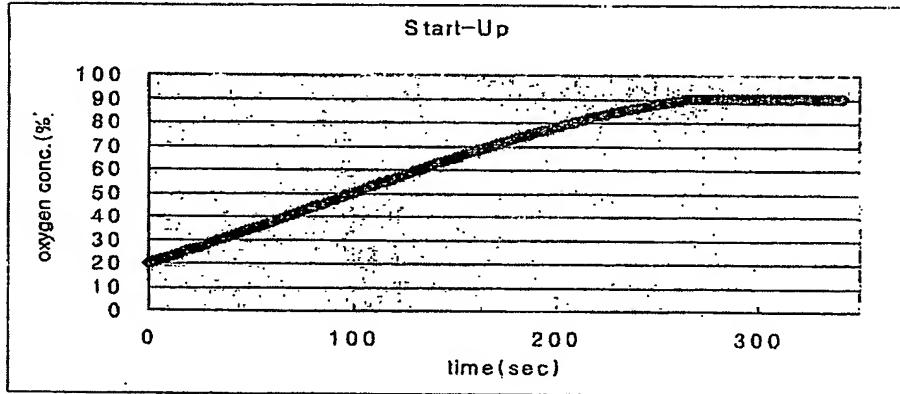
【도 6】

Off-Gas Recycle PSA장치 운전결과 (start-up)

Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Time (sec)	15	2	1	10	10	15	2	1	10	10



(6-a)

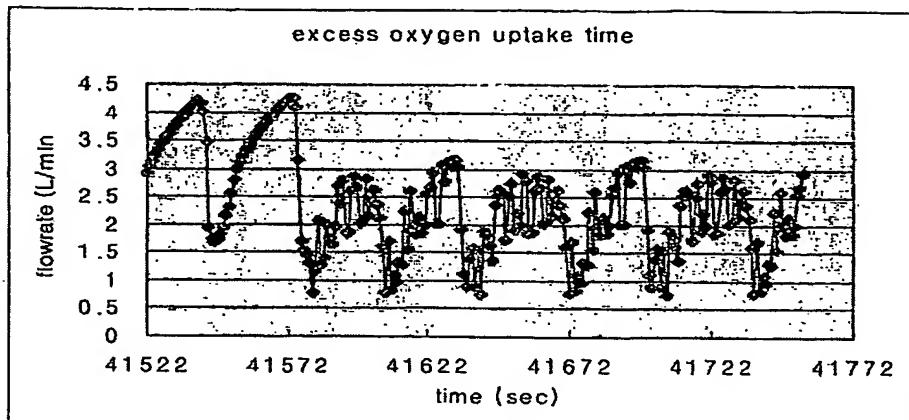


(6-b)

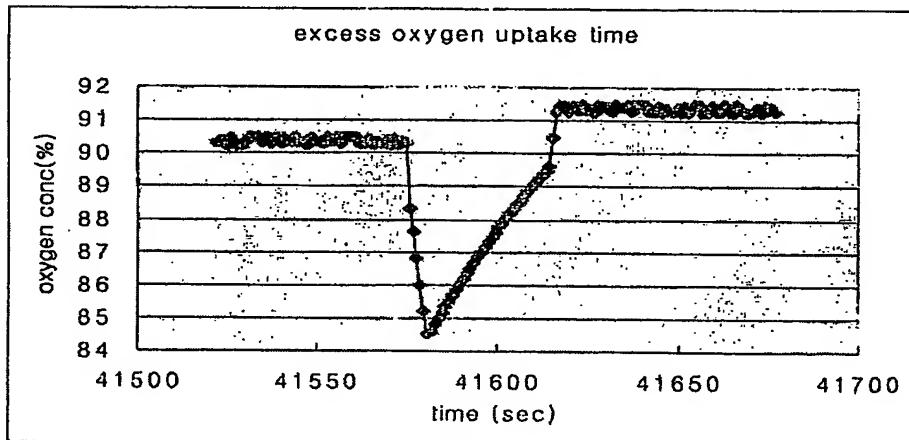
[PSA 공정의 cycle time: 15-2-1-10-10-15-2-1-10-10의 10 step으로 하고. 5L 병
효조에 *R.eutropha* 배양 시 산소함량 92% O₂와 유량 3.0L/min으로 배양.
Feed flow rate 7.3L/min, product gas rate 3.0L/min, 최고압력 1000mgHg,
최저압력 100mmHg]

【도 7】

Off-Gas Recycle PSA장치 운전 (oxygen uptake time)



(7-a)



(7-b)

[PSA 공정의 cycle time: 15-2-1-10-10-15-2-1-10-10의 10 step으로 하고. 5L 발효조에 R.eutrophpha 배양 시 배기ガス(off-gas)의 유량 4.4-1.8(L/min)에서 41572초(11.5시간)후 산소요구량이 커지자 3.2-0.8(L/min)로 감소함(a). 이때 산소농도는 90.5% 정도로 유지되다가 41570초에서 유량이 줄면서 산소농도가 84.5%로 감소했다가 91.5%로 증가한 후 유지됨(b).]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.